

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-296067

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/28	C E Z		C 0 8 J 9/28	C E Z
B 0 1 J 13/00			B 0 1 J 13/00	A
B 2 9 C 67/02			B 2 9 C 67/02	
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	B
D 2 1 H 19/16			D 2 1 H 1/34	C
審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-109961

(22) 出願日 平成8年(1996)4月30日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 河野 克之

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 伊藤 裕子

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

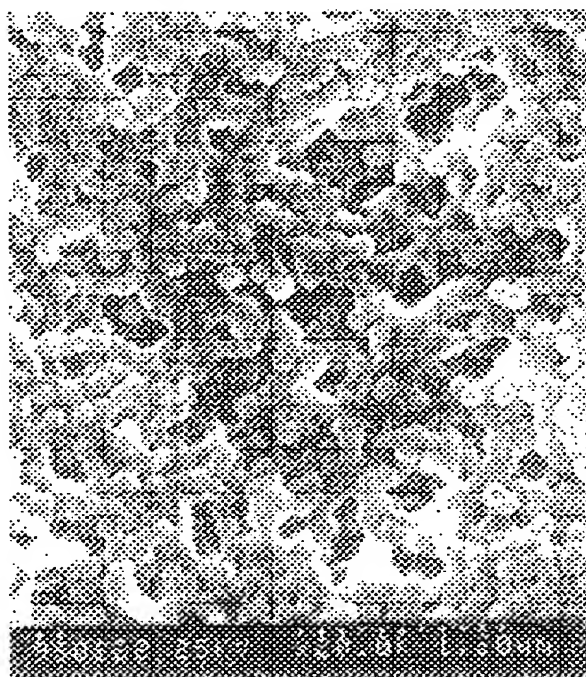
(74) 代理人 弁理士 植木 久一

(54) 【発明の名称】 多孔質膜、その製造方法および該多孔質膜を用いた被記録材

(57) 【要約】

【課題】 印字鮮明性に優れ、取扱い上の不都合のない被記録材として有用であり、さらに種々の分野においても利用可能な多孔質膜、その製造方法および使用方法を提供する。

【解決手段】 エマルション中のポリマー粒子をその粒子状態を維持したまま凝集させて、被膜化させることにより、粒子同士の間隙による微細孔が多数形成されている多孔質膜である。その製造方法の特徴は、少なくともエマルションを含む層を形成した後、該層から全ての水が飛散する前にエマルションを不安定化させてエマルション中のポリマー粒子を凝集させ、次いで乾燥させるところにある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 エマルション中のポリマー粒子をその粒子状態を維持したまま凝集させて、被膜化させることにより、粒子同士の間隙による微細孔が多数形成されていることを特徴とする多孔質膜。

【請求項2】 ポリマー粒子とゲル化剤を含むことを特徴とする多孔質膜。

【請求項3】 ポリマー粒子の凝集は、エマルションを不安定化させることにより行うものである請求項1記載の多孔質膜。

【請求項4】 エマルションの不安定化は、加熱によってエマルションを不安定化させることのできる感熱ゲル化剤により行うものである請求項3に記載の多孔質膜。

【請求項5】 ポリマー粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項6】 平均直径 $500\text{nm}$ 以下の孔を多数有するものである請求項1～5のいずれかに記載の多孔質膜。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の多孔質膜を製造する方法であって、少なくともエマルションを含む層を形成した後、該層から全ての水が飛散する前にエマルションを不安定化させてエマルション中のポリマー粒子を凝集させ、次いで乾燥させることを特徴とする多孔質膜の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7のいずれかに記載された多孔質膜をインク受理層として使用したことを特徴とする被記録材。

【請求項9】 インクジェット記録方式に使用されるものである請求項8に記載の被記録材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、直径 $500\text{nm}$ 以下の微細かつ均一な孔を多数有するポリマー被膜、その製法および使用方法に関するものであり、詳細には、エマルション中のポリマー粒子を、その粒子状態をほぼ維持したまま被膜化させて、ポリマー粒子と粒子の間隙を開孔として残存させ得た全く新しい多孔質膜に関するものである。本発明の多孔質膜は種々の用途に利用可能であるが、特に被記録材として有用である。従って以下の説明では、被記録材分野を対象として本発明の内容を明らかにするが、もちろん、本発明の多孔質膜の用途が被記録材に限定されるということではない。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、インクを小滴にして飛散させ、これを被記録材に付着させて記録する方法であり、騒音が少なく、高速で、多色印字も鮮明に行える方法として多用されている。特に最近ではカラープリンターの普及に伴い、一般人の身近にもインクジェット記録方式のプリンター等が存在する様になっている。

【0003】ところで、インクジェット記録方式では、印字性能や環境問題の点で主に水性インクが使用されている。しかし、会議や学会、検討会等で使用されるオーバーヘッドプロジェクター（OHP）用のフィルムはポリエチレンテレフタレート（PET）素材であって、親水性が低いので、インクジェット記録方式の水性インクがはじいたりにじんだりして、鮮明に定着させることができないという問題があった。

【0004】このため、PETフィルム上に、水性のインクを受容・定着できるインク受理層を親水性の素材で形成することにより、OHPの原稿をインクジェット方式のプリンターで印字できる様にする検討がなされている。例えば、特開昭57-14091号には、結着用樹脂と、平均粒径 $0.1\sim3\mu\text{m}$ の有機粒子および／またはコロイダルシリカといった充填粒子を含有する多孔性層を設ける発明が開示されているが、本発明者等が追試した結果では、結着用樹脂と微粒子との最適混合量を決めるのが難しく、多孔性層の透明性に劣るものであった。また樹脂量が多過ぎるとインクの定着性が得られず、逆に樹脂量が少ない（微粒子量が多い）と微粒子が基材表面から剥れ落ちたり、微粒子が二次凝集するため、印字された画像の解像度に劣るという問題もあった。

【0005】一方、特開平5-32414号には、（010）面に垂直な方向の粒子厚さが $70\text{\AA}$ 以上で、（020）面の面間隔が $6.17\text{\AA}$ 以下であるペーマイト結晶の凝集体の擬ペーマイトからなる多孔質層をPET基材上に設ける記録用シートが開示されている。この発明で得られるシートは現在市販されており、インクの定着性が良好ではあるが、指紋が付き易く、ガスを吸着すると変色してしまうといった取扱い上の不都合の他に、製造中に用いられる酢酸による悪臭が残存することや、透明性が若干劣るという問題があった。透明性については、多孔質層の擬ペーマイトの粒径を微細化することにより解決できるが、無機微粒子を微細化すると表面活性が上がりすぎて凝集し、取扱いに困るため、解決は難しいと考えられる。さらに、一般消費者からは、このシートが非常に高価である（通常のOHPの4倍以上）という声も上がっている。

【0006】このため、より低価格のインクジェット用OHPフィルムの提供を目的として、PETフィルムに水溶性ポリマーをコーティングしたフィルムが市販されている。しかしこの市販品は、水溶性ポリマーをインク受理層として利用するため、湿度に弱く、耐湿性フィルムで包装しなければブロッキングを起こし、印字後に、シートに水分が付着するとインク受理層が溶解して剥離してしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明では、鮮明な画像を印字でき、画像および色の再現性や発色性に

優れ、しかも取扱い上の不都合のない被記録材を提供すること、そしてさらに、種々の分野においても利用可能な多孔質膜と、その製造方法および使用方法を提供することを課題として掲げた。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、エマルション中のポリマー粒子をその粒子状態を維持したまま凝集させて、被膜化させることにより、粒子同士の間隙による微細孔が多数形成された多孔質膜となしたところに要旨を有するものである。本発明では、ポリマー粒子の凝集は、エマルションを不安定化させることにより行うことが好ましい。エマルションを不安定化させる方法の一つとして、ゲル化剤を利用する方法があるので、本発明には、エマルション中のポリマー粒子とゲル化剤からなる多孔質膜も含まれる。ゲル化剤としては、加熱によってエマルションを不安定化させることのできる感熱ゲル化剤の利用が簡便であり好ましい。

【0009】本発明では、エマルション中のポリマー粒子の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることが透明性や発色性の点で好ましく、この様な微粒子同士の間隙が開孔になるため、平均直径が $500\text{nm}$ 以下の微細孔が膜中に多数存在する多孔質膜を得ることができる。

【0010】本発明の多孔質膜を製造するには、少なくともエマルションを含む層を形成した後、該層から全ての水が飛散する前にエマルションを不安定化させてエマルション中のポリマー粒子を凝集させ、次いで乾燥させる方法を採用するとよい。本発明の多孔質膜は多種の利用価値があるが、中でも被記録材のインク受理層として使用することが好適であり、特に、インクジェット記録方式用の被記録材としての使用が推奨される。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の多孔質膜は、エマルション中のポリマー粒子を、その粒子状態を維持したまま凝集させ、被膜化させるところに最大のポイントを有するものである。本発明の多孔質膜の形成過程と、一般的なエマルションを被膜化したときの違いを図を用いて説明する。図1のAは、通常のエマルションの被膜化機構、BおよびCは本発明の多孔質膜の形成機構をモデル的に示した図である。通常のエマルションは、

(1) エマルションを塗工することによってエマルション層を形成した後、乾燥段階の初期では、この層中に水が充分存在しているので、ポリマー粒子はブラウン運動によって自由に動き回っている。

(2) 乾燥が進んで水の量がかなり減少すると、粒子は水の表面張力によって互いに引き寄せられ、最密充填状態となる。

(3) 最密充填状態となった粒子は、残存している水の毛細管圧によって、あるいはポリマー分子鎖（セグメント）が運動して相互拡散することによって、またはポリマー分子鎖の粘性流動によって、粒子が変形しながら融

着する。

(4) 粒子界面が消失し、均一な連続被膜が形成される。という機構で被膜化する。

【0012】一方、本発明の多孔質膜は、Bのパターンにおいては、

(1) はAと同じである。

(2) エマルション層中にまだ水が充分存在している段階で、エマルションを不安定化させることにより、ポリマー粒子は、その粒子形状を保持したまま、ゲル化して、凝集し、粒子が間隙を有した状態で結合する。

(3) 粒子が間隙を有して結合した状態のまま、水が飛散することによって多孔質膜が形成される。というものであるか、またはCとして示す様に、(1)、(2) はBと同じである。

【0013】(3) (2) において粒子は間隙を有して結合するが、加熱乾燥時に、粒子の一部が隣接する粒子と融着する。しかし粒子間の空隙が残存する程度の僅かな変形・融着であるので、やはり多孔質膜が形成される。というものである。

【0014】なお、このCパターンの場合は粒子の一部が変形融着するので、Bのパターンよりも膜としての物理的強度は良好になることが多い。Bのパターンの多孔質膜において、粒子と粒子の結合を確実にし堅固な多孔質膜を形成する目的で、粒子間架橋システムを用いてもよい。

【0015】この様に本発明では、エマルション中のポリマー粒子は、水が飛散する前に、その粒子状態をほぼ維持した（以下、上記BのパターンとCのパターンを合わせて「粒子状態をほぼ維持した」と表現する）まま凝集するため、粒子同士が間隙を有した状態で結合し、その後、水が飛散することによって被膜化する。このため、粒子と粒子の間の空間がそのまま開孔となり、多数の開孔が形成された多孔質膜となるのである。

【0016】本発明では、ポリマー粒子の凝集はエマルションを不安定化させて行う。エマルションを不安定化させてポリマー粒子を凝集させる方法は、特に限定されないが、感熱ゲル化法と光ゲル化法が挙げられる。感熱ゲル化法のなかには、①エマルション自体に温度変化によって不安定化する性質を与える方法、例えば曇点を持ったノニオン系乳化剤を利用してエマルションを製造し、曇点以上に加温してエマルションをゲル化させる方法、②感熱ゲル化剤を添加して、該感熱ゲル化剤のゲル化温度以上に加温することによってゲル化させる方法、等があり、光ゲル化法には、光分解性の乳化剤を用いてエマルションを製造し、ゲル化させる時には光を照射して乳化剤を分解させ、その粒子安定化機能を失活させる方法が挙げられる。なお、ここでいうエマルションの「製造」には、乳化重合を行って製造する方法と、他の重合方法で重合した後、ポリマーを水媒体中に強制分散させることによってエマルション化する方法が含まれる

ものとする。

【0017】感熱ゲル化方法には、前述の様に、①エマルジョン自体に感熱ゲル化性を与える方法と、②感熱ゲル化剤を添加する方法がある。①を採用するには、曇点を有するノニオン系乳化剤を利用して乳化重合するか、ポリマーを別に製造した後ノニオン系乳化剤（分散剤）を用いて強制的に分散させてエマルジョンを製造する方法を用いるとよい。

【0018】ノニオン系乳化剤の具体例としては、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、脂肪酸・ポリエチレングリコールエステル、高級アルコール・ポリエチレングリコールエーテル、アルキルフェノール・ポリエチレングリコールエーテル、アルキルアミン・ポリエチレングリコール縮合物、アルキルアミド・ポリエチレングリコール縮合物、ソルピタン脂肪酸モノエステル・ポリエチレングリコール縮合物等が挙げられる。これらの乳化剤は、種類によって、30℃前後から100℃以上の曇点を有する。曇点が98℃以下の乳化剤は、ゲル化させる時に、水の飛散の制御が容易であり、均一な開孔が形成された多孔質膜を得易いので好ましく使用できるが、100℃以上の曇点を有する乳化剤であっても、水溶性の物質を加えることによって曇点を下げることができるため、用いることができる。

【0019】②の方法で利用できる感熱ゲル化剤は、ケイフッ化ナトリウム、ケイフッ化カリウム等のケイフッ化物、硫酸アンモニウム亜鉛錯体、炭酸アンモニウム亜鉛錯体等の金属錯体、酸化亜鉛と無機または有機アンモニウム塩（これらの錯体）、ニトロパラフィン、有機エステル類、ポリビニルメチルエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリエーテルポリホルマール、ポリエーテル変性ポリシロキサン、アルキルフェノールホルマリン縮合物のアルキレンオキサイド付加物、官能性ポリシロキサン、水溶性変性シリコーン油、シリコーングリコール共重合体、水溶性ポリアミド、デンプン、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、たんぱく質、ポリリン酸あるいは前述の曇点を有するノニオン系乳化剤等が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。感熱ゲル化剤を2種以上混合して用いる方が、ゲル化温度の制御が容易となるため好ましく、ニトロパラフィン、有機エステル類等は酸化亜鉛との併用が効果的である。

【0020】感熱ゲル化剤の好ましいゲル化温度は、10～98℃である。10℃より低いゲル化温度では、エマルジョンと感熱ゲル化剤を混合した後の保存安定性、ポットライフが確保できないため好ましくない。また98℃を超えるゲル化温度の場合、ゲル化反応よりも水の飛散速度が大きくなり、均一な開孔が形成された多孔質膜が得にくいと好ましくない。なお「感熱ゲル化」とは、常温で全くゲル化が進まないという意味ではなく、ゲル化温度以上に加温することによって、ゲル化反応の

進行が著しく促進されるという広義の意味の「感熱ゲル化」作用をいうものとする。

【0021】エマルジョンの組成自体は、感熱ゲル化法、光ゲル化法、いずれを用いる場合においても、特に限定されないが、具体例を示せば、（メタ）アクリル酸およびそのエステルを主体とし、種々の重合可能な1官能或多官能モノマーを共重合したアクリル系エマルジョン；SBR、NBR、IR、NR等のゴム系ラテックス；ポリエステルやポリウレタンを水分散化させたもの等が挙げられる。また、2種以上のエマルジョンのブレンドも可能であり、コア・シェル型の粒子を有するエマルジョンであってもよい。特に本発明の多孔質膜を被記録材に使用する場合には、常温レベルで被記録剤を保存したときにも多孔性を失わない様な構成のエマルジョンの使用が推奨される。すなわち、Tgが0℃以上の組成のエマルジョンを使用するか、あるいはTgがもっと低くても、架橋によって、被膜化した後の易動性（変形能）を抑制した構成のエマルジョンを選択することが好ましい。

【0022】得られる多孔質膜の開孔の大きさや透明性は、エマルジョン中のポリマー粒子の大きさに影響を受けるため、エマルジョン中のポリマー粒子（凝集する前のポリマー粒子）の平均粒径が10μm以下のものを使用することが好ましい。平均粒径10μm以下のポリマー粒子のエマルジョンを用いれば、得られる多孔質膜は、平均直径500nm以下の微細でかつ均一な開孔が多数形成されたものとなる。得られる多孔質膜の透明性は、粒径以外に、粒子の屈折率にも影響を受けるが、本発明の多孔質膜はポリマー粒子を利用しているため、無機微粒子に比べて屈折率が低く、粒径を極端に小さくしなくても良好な透明性が得られる。

【0023】エマルジョンを不安定化させて、ポリマー粒子を凝集させる方法を次に説明する。基本的には、基材上に、水を含んだままのエマルジョンの層を形成し、感熱ゲル化温度以上に加熱するか、または光照射（光ゲル化方法の場合）を行い、エマルジョン層中の全ての水が飛散する前に、エマルジョンを不安定化させて、ポリマー粒子の粒子状態をほぼ維持しながら凝集（ゲル化）させ、ゲル化と同時にもしくは次いで水を飛散させれば、本発明の多孔質膜を得ることができる。

【0024】感熱ゲル化システムにおいては、ゲル化速度が速い、あるいはゲル化温度の低い感熱ゲル化剤を利用すれば、ゲル化反応進行中に、エマルジョン層からの水の飛散が並行して起っても均一な多孔質膜が得られる。一方、光ゲル化方法では、低温で光照射を行ってポリマー粒子を凝集させてから、エマルジョン層の水を飛散させればよい。

【0025】エマルジョンは、その不揮発分を20重量%以上にすることが好ましい。20重量%より低いと、エマルジョン中のポリマー粒子の絶対数が少なくなるの

で、ポリマー粒子同士が凝集しにくくなると共に、被膜に乾燥収縮によるクラック等が入り易く、均一な多孔質膜が得にくい。不揮発分の上限は特に限定されないが、70重量%を超えると、得られる膜の孔の数が少なくなったり孔の大きさが小さくなる上に、高粘度になるため、塗工するときの作業性が悪いという問題もあって、70重量%以下にすることが好ましい。

【0026】本発明の多孔質膜は、これまで説明した様に、エマルション中のポリマー粒子が、その粒子状態をほぼ維持しながら凝集・ゲル化して被膜化するため、略球状の粒子と粒子の間の空隙が、開孔として被膜中に存在する特殊な多孔質膜となるのである。そして、粒子の空隙を開孔として利用するため、ポリマー粒子の粒径分布をシャープにすれば、開孔径の分布度合いをシャープにすることができる。また、エマルション中のポリマー粒子の大きさや濃度をコントロールすれば、開孔の大きさや密度（単位体積当たりの開孔数）を自由にコントロールすることが可能である。さらにポリマー組成を用途に応じて適宜選択することにより、本発明の多孔質膜を様々な分野に適用することができる。

【0027】特に本発明の多孔質膜は開孔の均一性と透明性が良好であるので、耐水性、透明性、発色性、印字鮮明性に優れたインク受理層を形成することができる。このため、インクジェット記録方式用の被記録材として、従来品に比べ、取り扱い易く、しかも高性能なものを提供することができる。被記録材の具体例としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム上（介在層があってもよい）に本発明の多孔質膜を形成したOHPシートを始めとして、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリカーボネート等の透明なフィルムに本発明の多孔質膜を設けた被記録材が挙げられる。また、本発明の多孔質膜は良好な透明性を誇るものであるが、基材が不透明な紙や合成紙等の表面に設けても、インク受理層として優れた発色性や定着性を示すので、感熱転写用被記録材、感熱記録紙等に利用してもよい。

【0028】また、本来の素材のままでは印刷や印字が困難または不可能な繊維製品、プラスチック成形品あるいは陶器等のセラミック製品等の表面に、本発明の多孔質膜を設ければ、これらの素材に対しても高精度に印刷を行うことができる。

【0029】さらに、本発明の多孔質膜は、エマルション中のポリマー粒子の大きさを制御することによって開孔の大きさも制御することが可能であるため、上述した被記録材分野以外に、エアフィルター、濾過膜・半透膜や選択的透過性を有する特殊膜関連分野や、バッテリーセパレーター等の分野にも有用である。

【0030】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・

後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。なお、以下の実施例で、「%」、「部」とあるのは特に断らない限り、「重量%」、「重量部」を表すものとする。

【0031】実施例1

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水170部、ノニポール200（三洋化成工業社製のポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル系乳化剤）を17部、ニューポールPE-64（三洋化成工業社製のポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体系乳化剤）を2部仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら45℃に加熱した。滴下ロートに、メタクリル酸メチル292部、アクリル酸ブチル23部、スチレン135部からなるモノマー混合物を入れ、そのうちの25%をフラスコ内に滴下した。

【0032】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液を15部と過硫酸アンモニウムの3%水溶液15部をフラスコ内に加えた。30分後、残りのモノマー混合物と亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液62部、過硫酸アンモニウムの1%水溶液62部をそれぞれ3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を50～54℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分50.2%、pH2.1、平均粒子径120nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔1〕を得た。

【0033】この水性樹脂分散液〔1〕100部に、予め硫酸亜鉛100部に対して25%アンモニア水108部加えて作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を6部加え、よく攪拌し、塗布用エマルション〔1〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#20のパーコーターを用いて塗布用エマルション

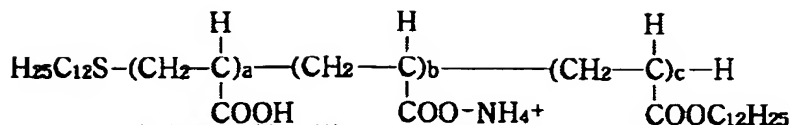
〔1〕を塗工し、すぐに80℃、湿度60%の恒温恒湿機中に15分間入れ、エマルション層中のポリマー粒子のゲル化と被膜の乾燥を行った。乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたインクジェット記録用OHPシート〔1〕を得た。

【0034】実施例2

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水322部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら80℃に加熱した。メタクリル酸メチル265部、ジビニルベンゼン117部、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン8部、下記式で代表される乳化剤の20%水溶液70部、イオン交換水175部および25%アンモニア水3部を攪拌混合して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの2%をフラスコに滴下した。

【0035】

【化1】



【0036】（ただし、aとbの合計は乳化剤の平均として20、cは1または2である。また各単量体ユニットは、乳化剤の分子内でランダムに結合しているものとする。）

続いて過硫酸カリウムの5%水溶液20部をフラスコに注入し、30分後、残りのプレエマルションの滴下を開始し、5時間後に滴下を終了した。滴下中はフラスコ内温度を78～82℃に保持し、滴下終了後に過硫酸カリウムの2%水溶液を20部追加投入して、さらに同温度で1時間攪拌し、重合を終了させ、不揮発分40.4%、pH8.1、平均粒子径176nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔2〕を得た。

【0037】この水性樹脂分散液〔2〕100部に、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を7.5部と、TPA-4380（東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化剤）を1部加え、よく攪拌し、塗布用エマルション〔2〕を得た。#26のバーコーターを用いた以外は、実施例1と同様にして、塗布用エマルション〔2〕を塗工・ゲル化・乾燥したところ、乾燥膜厚25μmのインク受理層を有するOHPシート〔2〕が得られた。

#### 【0038】実施例3

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水183部と、アクアロンHS-10（第一工業製薬性の反応性乳化剤）1部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら70℃に加熱した。メタクリル酸メチル298部、アクリル酸2-エチルヘキシル141部、スチレン50部、アクリル酸6部、メタクリル酸グリシジル5部と、アクアロンHS-10を7部、イオン交換水194部を混合攪拌して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0039】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液を20部と過硫酸カリウムの3%水溶液20部をフラスコ内に加えた。15分後、残りのプレエマルションと亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液37部、過硫酸カリウムの3%水溶液37部をそれぞれ3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68～72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分50.9%、pH1.7、平均粒子径118nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔3〕が得られた。

【0040】この水性樹脂分散液〔3〕100部に、予め、酸化亜鉛46部、炭酸水素アンモニウム49部、25%アンモニア水116部を加えて作った炭酸アンモニウム亜鉛錯体45%水溶液を10部加え、よく攪拌し、

塗布用エマルション〔3〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#20のバーコーターを用いて塗布用エマルション〔3〕を塗工した。すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れ、次いで80℃の乾燥機中に入れて1分乾燥させて、エマルション層中のポリマー粒子のゲル化と被膜の乾燥を行った。乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたOHPシート〔3〕を得た。

#### 【0041】実施例4

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水275部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら70℃に加熱した。アクリル酸ブチル315部、ジビニルベンゼン135部、ノニール200（三洋化成工業製のポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル系の乳化剤）を27部と、アニオン系乳化剤であるハイテノールN-08（第一工業製薬製ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル硫酸アンモニウム）16部をイオン交換水214部と混合攪拌して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0042】次いで、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の5%水溶液を5部をフラスコ内に加えた。20分後、残りのプレエマルションを3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68～72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間攪拌して、重合を終了させた。不揮発分49.8%、pH1.8、平均粒子径132nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔4〕が得られた。

【0043】この水性樹脂分散液〔4〕100部に、実施例1と同様にして作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を10部加え、よく攪拌し、塗布用エマルション〔4〕を作製し、実施例1と同様にして、乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたOHPシート〔4〕を得た。

#### 【0044】実施例5

滴下ロート、攪拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水223部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液80部と25%アンモニア水3部を仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら80℃に加熱した。メタクリル酸メチル324部、ジビニルベンゼン36部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液36部、25%アンモニア水2部とイオン交換水142部を攪拌混合して、滴下用プレエマルションを調製し、そのうちの15%をフラスコに滴下した。

【0045】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液



10部と過硫酸カリウムの5%水溶液24部をフラスコ内に加えた。30分後、残りのプレエマルジョンの滴下を始め、4時間かけて滴下を終了した。滴下中は、フラスコ内温度を78~82℃に保持し、滴下開始2時間後には2%過硫酸カリウム水溶液を20部追加投入した。さらに滴下終了後、2%の過硫酸カリウム水溶液を20部投入し3時間撹拌した。

【0046】次に、アクリル酸エチル30部、N-ビニルピロリドン8部、メタクリル酸グリシジル2部、実施例2で用いた乳化剤の20%水溶液4部とイオン交換水16部を撹拌して調製しておいたプレエマルジョンを、フラスコ内に30分かけて滴下した。滴下中はフラスコ内温度を68~72℃に保持し、滴下終了後に過硫酸カリウムの2%水溶液を20部投入して、さらに同温度で1時間撹拌し、重合を終了させた。不揮発分42.3%、pH8.0、平均粒子径50nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔5〕を得た。

【0047】この水性樹脂分散液〔5〕100部に、TPA-4390（東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化剤）を3部加え、よく撹拌し、塗布用エマルジョン〔5〕を作製し、実施例2と同様にし、乾燥膜厚25μmのインク受理層を有するOHPシート〔5〕を得た。

#### 【0048】実施例6

滴下ロート、撹拌機、窒素導入管、温度計および還流冷却器を備えたフラスコに、イオン交換水183部と、アクアロンHS-10を1部仕込み、緩やかに窒素を吹き込みながら70℃に加熱した。メタクリル酸メチル155部、アクリル酸2-エチルヘキシル284部、スチレン50部、アクリル酸6部、メタクリル酸グリシジル5部と、アクアロンHS-10を7部、イオン交換水194部を混合撹拌して、滴下用プレエマルジョンを調製し、そのうちの5%をフラスコ内に滴下した。

【0049】続いて亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液を20部と過硫酸カリウムの3%水溶液20部をフラスコ内に加えた。15分後、残りのプレエマルジョンと亜硫酸水素ナトリウムの1%水溶液37部、過硫酸カリウムの3%水溶液37部をそれぞれ3時間に亘って滴下した。滴下中は、フラスコ内温度を68~72℃に保持し、さらに滴下終了後同温度で1時間撹拌して、重合を終了させた。不揮発分50.6%、pH1.8、平均粒子径128nmのポリマー粒子が分散した水性樹脂分散液〔6〕が得られた。

【0050】この水性樹脂分散液〔6〕10部と、実施例2で得られた水性樹脂分散液〔2〕90部を加え、TPA-4380（東芝シリコン社製のポリエーテル変性シリコン系感熱ゲル化剤）を1部と、実施例1と同様にし、作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を5部加え、よく撹拌し、塗布用エマルジョン〔6〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層とし

て塗布されている100μmのPETフィルムに、#24のバーコーターを用いて塗布用エマルジョン〔4〕を塗工し、すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れゲル化させた後、80℃の熱風乾燥機内で1分乾燥させ、乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたOHPシート〔6〕を作製した。

#### 【0051】実施例7

実施例1で得られた水性樹脂分散液〔1〕87部に、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート13部を添加し、よく撹拌した。この水性樹脂分散液に、実施例1と同様にし、作製した硫酸アンモニウム亜鉛錯体48%水溶液を5部加え、よく撹拌し、塗布用エマルジョン〔7〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#26のバーコーターを用いて塗布用エマルジョン〔7〕を塗工し、すぐに80℃、湿度96%の恒温恒湿機中に1分間入れゲル化させた後、80℃の熱風乾燥機内で1分乾燥させ、乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたOHPシート〔7〕を作製した。

#### 【0052】比較例1

実施例3で得られた水性樹脂分散液〔3〕をそのまま塗布用エマルジョン〔8〕として用い、#30のバーコーターで3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに塗布し、80℃の熱風乾燥機で1分間乾燥した。乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成された比較用OHPシート〔8〕を作製した。

#### 【0053】比較例2

PVA-CST（クラレ製のポリビニルアルコール）の10%水溶液を、乾燥膜厚25μmとなる様に、100μmのPETフィルムに塗工し、80℃の乾燥機を用いて15分乾燥して、PVA系インク受理層が形成された比較用OHPシート〔9〕を作製した。

#### 【0054】比較例3

スノーテックスC（日産化学製コロイダルシリカ：粒径20~40nm）100部に、上記したPVA-CSTの10%水溶液20部を添加してよく撹拌した後、乾燥膜厚25μmとなる様に、100μmのPETフィルムに塗工し、80℃の乾燥機を用いて15分乾燥して、PVA系インク受理層が形成された比較用OHPシート〔10〕を作製した。

#### 【0055】参考例1

実施例6で得られた水性樹脂分散液〔6〕100部に、実施例3と同様にし、作製した炭酸アンモニウム亜鉛錯体45%水溶液を10部加え、よく撹拌し、塗布用エマルジョン〔11〕を得た。3μmのポリビニルアルコールがプライマー層として塗布されている100μmのPETフィルムに、#28のバーコーターを用いて塗布用エマルジョン〔11〕を塗工し、すぐに80℃、湿度9

6%の恒温恒湿機中に1分間入れゲル化させた後、80℃の熱風乾燥機内で1分乾燥させ、乾燥膜厚が25μmのインク受理層が形成されたOHPシート〔11〕を作製した。

#### 【0056】性能評価方法

実施例1～7および比較例1～3および参考例1で得られたOHPシート〔1〕～〔11〕について、EPSON製のインクジェットプリンタMJ-5000Cを用いてカラーパターンを印字し、そのインクの乾燥性、発色性、ドットの再現性、耐水性、透明性、表面状態を以下の方法で評価し、結果を表1に示した。

【0057】〔乾燥性〕カラーパターン印字直後に、印字部分にコピー用紙を重ね合わせ、上から指でよくこすった後、コピー用紙に、どの程度印字パターンが転写されたかを目視で観察した。評価基準は以下の通りである。

- ：全く転写せず
- △：わずかに転写する
- ×：かなり転写する

【0058】〔発色性〕カラーパターンをインクジェット専用紙に印字したものを標準として、OHPシートの印字部を直接目視した時（表中では「直視」と省略）と、OHPプロジェクターを用いてスクリーンに投影した時（表中では「投影」と省略）に、標準品と比べ、きれいに発色しているか（色が再現されているか）どうかについて下記基準で評価した。

- ：発色性良好
- △：やや色目が違う

×：発色不良

【0059】〔ドット再現性〕シート上に印字されたパターンをルーペで拡大して観察し、ドットの形状を下記基準で評価した。

- ：きれいな円形をしている
- △：わずかに変形している
- ×：かなり変形している

【0060】〔耐水性〕印字面に水を数滴垂らし、指で10回こすった時のインク受理層の状態を下記基準で評価した。

- ：変化なし
- △：わずかにインクが溶け出す
- ×：インク受理層全体が溶け出す

【0061】〔透明性〕OHPシートとして使用可能な透明性があるかどうかを、プロジェクターで投影し、下記基準で評価した。

- ：透明性に問題なし
- △：投影像がわずかに黄色味を帯びる
- ×：投影像がかなり暗くなる

【0062】〔表面状態〕OHPシートの表面を走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて2万倍に拡大して、孔の形成状態を観察した。また、実施例1および3と比較例1の粒子の融着状態のSEM写真を図2～4に示した。実施例1では、図1におけるパターンB、実施例3は、パターンCに近いものが得られ、比較例1では、パターンAの均一被膜となっていることがわかる。

#### 【0063】 【表1】

OHPシートNo.	乾燥性	発色性		ドット再現性	耐水性	透明性	表面状態	備考
		直視	投影					
実施例	〔1〕	○	○	○	○	○	多孔質	計算T <sub>g</sub> 90℃
	〔2〕	○	○	△	○	○～△	多孔質	高T <sub>g</sub> モノマー架橋
	〔3〕	○	○	○	○	○	多孔質	計算T <sub>g</sub> 30℃
	〔4〕	○	○	△	○	○～△	多孔質	低T <sub>g</sub> モノマー架橋
	〔5〕	○	○	○	○	○	多孔質	コア・シェルタイプ
	〔6〕	○	○	○	○	○～△	多孔質	2種類ブレンド系
	〔7〕	○	○	○	○	○	多孔質	成膜助剤使用
比較例	〔8〕	×	△	×	×	△	無孔	通常乾燥
	〔9〕	△	○	○	○～△	×	無孔	PVA
	〔10〕	○	×	×	○	×	多孔質	シリカ粒子+PVA
参考例〔11〕	×	△	×	×	△	○	孔少量	計算T <sub>g</sub> -20℃

#### 【0064】

【発明の効果】本発明の多孔質膜は、エマルジョン中のポリマー粒子を、その粒子状態をほぼ維持したまま凝集

させて、被膜化することにより粒子同士の間隙による微細孔を多数形成させたものである。このため、エマルジョン中のポリマー粒子の大きさや粒径分布、あるいはエ

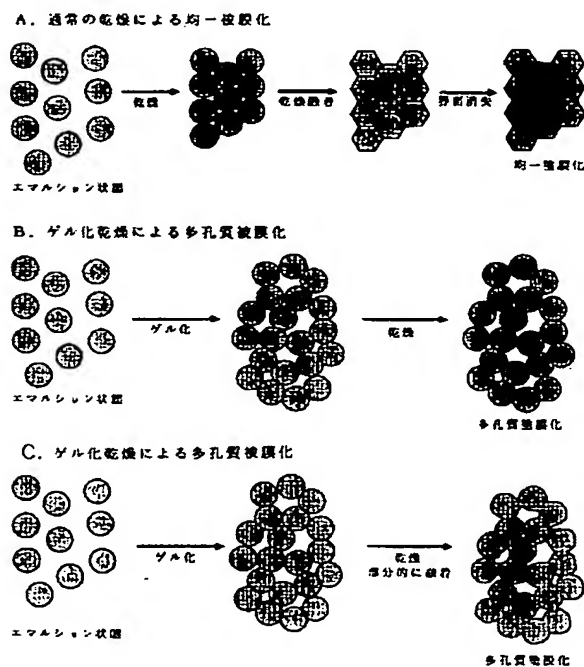


マルションの固形分濃度をコントロールすることにより、多孔質膜の開孔の大きさ、開孔率や孔の密度等を広範囲に自由に変化させることができる。本発明の多孔質膜は、開孔の均一性と良好な透明性を活用できるインクジェット記録方式用の被記録材を始めとして、他の被記録材や、膜分野等種々の用途に活用可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】エマルションの被膜化機構の3パターンをモデル

【図1】



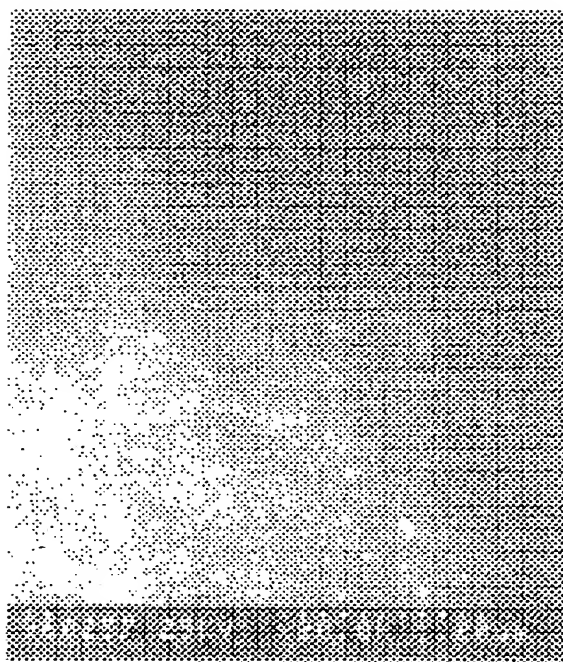
的に示した説明図である。

【図2】本発明実施例1で得られたOHPシートのインク受理層の粒子構造を示す図面代用SEM写真である。

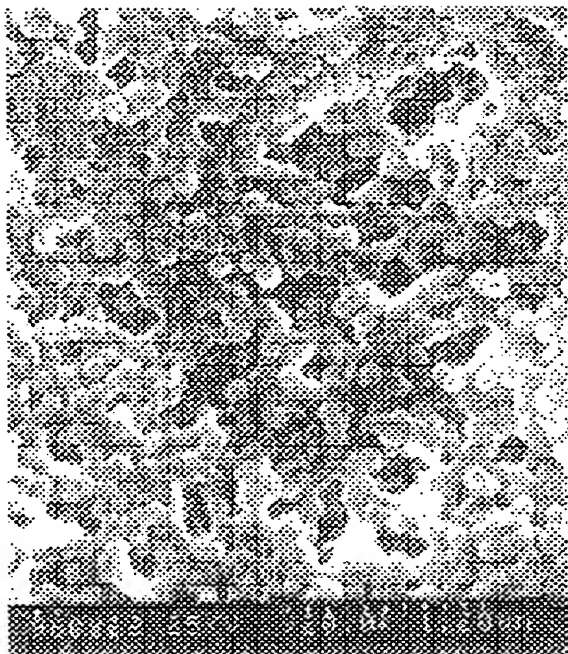
【図3】本発明実施例3で得られたOHPシートのインク受理層の粒子構造を示す図面代用SEM写真である。

【図4】本発明比較例1で得られたOHPシートのインク受理層の図面代用SEM写真である。

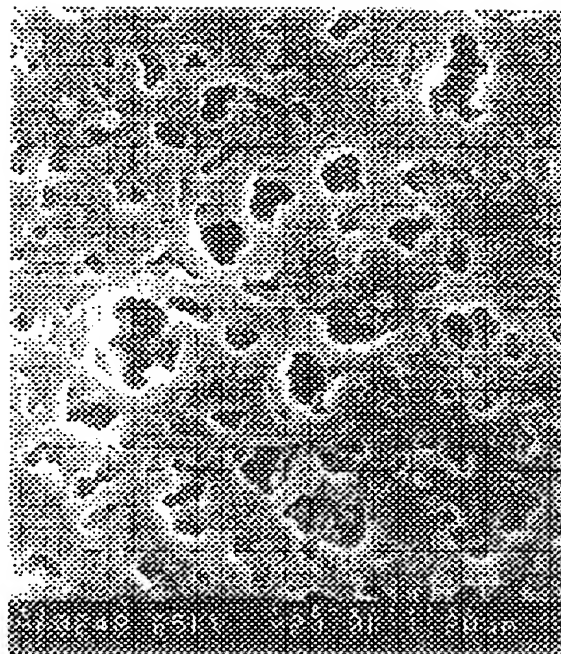
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**